

# Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/EP05/000670

International filing date: 25 January 2005 (25.01.2005)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: DE  
Number: 10 2004 006 115.7  
Filing date: 06 February 2004 (06.02.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 30 March 2005 (30.03.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland  
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

# BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND



EPO - DG 1

11. 03. 2005

42

EP/05/670

## Prioritätsbescheinigung über die Einreichung einer Patentanmeldung

**Aktenzeichen:**

10 2004 006 115.7

**Anmeldetag:**

06. Februar 2004

**Anmelder/Inhaber:**

Bayer Chemicals AG, 51368 Leverkusen/DE

**Bezeichnung:**

Verfahren zur Herstellung von monodispersen  
acrylhaltigen Perlpolymerisaten

**IPC:**

C 08 F, B 01 J

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 22. Februar 2005  
**Deutsches Patent- und Markenamt**  
**Der Präsident**  
Im Auftrag

Werner

**Verfahren zur Herstellung von monodispersen acrylhaltigen Perlpolymerisaten**

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von monodispersen acrylhaltigen Ionenaustauschern, die dazu notwendigen Zwischenprodukte, die als monodisperse acrylhaltige Perlpolymerisate bezeichnet werden und die bevorzugt eine Teilchengröße von 5 bis 500 µm aufweisen sowie die Verwendung der monodispersen acrylhaltigen Ionenaustauscher.

Schwachsaure Kationenaustauscher werden in der Regel durch Hydrolyse von vernetzten Acryl-Perlpolymerisaten erhalten. So werden vernetzte Polymethylacrylat- bzw. Polyacrylnitril-Perlpolymerisate durch Reaktion mit Schwefelsäure oder Natronlauge in carboxylathaltige Perlen überführt. Auf Basis von vernetzten Acryl-Perlpolymerisaten können ebenfalls schwachbasische Anionenaustauscher durch Umsetzung der Acrylatgruppen mit Diaminen erhalten werden. Durch Alkylierung dieser schwachbasischen Anionenaustauscher können starkbasische Anionenaustauscher hergestellt werden.

In jüngster Zeit haben Ionenaustauscher mit möglichst einheitlicher Teilchengröße (im folgenden „monodispers“ genannt) zunehmend an Bedeutung gewonnen, weil bei vielen Anwendungen aufgrund der günstigeren hydrodynamischen Eigenschaften eines Austauscherbettes aus monodispersen Ionenaustauschern wirtschaftliche Vorteile erzielt werden können. Monodisperse Ionenaustauscher können durch Funktionalisieren von monodispersen Perlpolymerisaten erhalten werden.

Eine der Möglichkeiten, monodisperse Perlpolymerisate herzustellen, besteht im sog. seed/feed-Verfahren, wonach ein monodisperses Polymerisat („Saat“) im Monomer gequollen und dieses dann polymerisiert wird. Seed/feed-Verfahren werden beispielsweise in den EP-00 98 130 B1 und EP 0 101 943 B1 beschrieben.

Die EP-A 0 826 704 offenbart ein Seed/feed-Verfahren, bei welchem mikroverkapseltes vernetztes Perlpolymerisat als Saat eingesetzt wird.

Ein Problem der bekannten Verfahren zur Herstellung von monodispersen Ionenaustauschern durch seed-feed-Technik besteht in der Bereitstellung von monodispersen Saaten. Eine häufig angewendete Methode ist das Fraktionieren von Perlpolymerisaten mit herkömmlicher, d.h. breiter Teilchengrößenverteilung. Nachteilig bei diesem Verfahren ist, dass mit steigender Monodispersität die Ausbeute der erwünschten Zielfraktion bei der Siebung stark abnimmt.

Durch Verdüsungstechniken lassen sich gezielt monodisperse Perlpolymerisate herstellen. Für Ionenaustauscher geeignete Verdüungsverfahren werden beispielsweise in der EP 0 046 535 B1 und der EP 0 051 210 B1 beschrieben. Ein gemeinsames Kennzeichen dieser Verdüungsverfahren ist ihr sehr hoher technischer Aufwand. Die Verdüungsverfahren führen in der Regel zu Ionen-

austauscher mit einer Teilchengröße von 500 bis 1200  $\mu\text{m}$ . Ionenaustauscher mit kleineren Teilchengrößen sind nicht oder nur mit deutlich erhöhtem Aufwand herstellbar.

Die EP-A 0 448 391 offenbart ein Verfahren zur Herstellung von Polymerpartikeln einheitlicher Teilchengröße im Bereich von 1 bis 50  $\mu\text{m}$ . Bei diesem Verfahren wird ein Emulsionspolymerisat mit Teilchengrößen von vorzugsweise 0,05 bis 0,5  $\mu\text{m}$  als Saat eingesetzt. Der kleine Durchmesser der eingesetzten Saatpartikel ist ungünstig, weil viele Wiederholungen der Feed-Schritte notwendig sind.

Aus der EP-A 0 288 006 sind vernetzte monodisperse Perlpolymerisate mit einer Teilchengröße von 1 bis 30  $\mu\text{m}$  bekannt. Diese Perlpolymerisate werden durch ein seed-feed-Verfahren erhalten, bei dem vernetzte Saatpartikel verwendet werden.

Obwohl zahlreiche Methoden und Verfahren zur Herstellung von monodispersen Perlpolymerisaten bzw. monodispersen Ionenaustauschern vorbeschrieben sind, basieren alle bekannte Methoden nahezu vollständig auf styrolhaltigen Perlpolymerisaten.

In Chemistry of Materials 1998, Vol. 10, Seiten 385-291 beschreiben Fréchet *et al.* die Herstellung vernetzter, monodisperser, acrylhaltiger Perlpolymerisate mit einem Durchmesser von bis zu 5  $\mu\text{m}$  auf Basis unvernetzter monodisperser Saatpolymerisate.

Aus DE-A 102 37601 sind hingegen monodisperse gelförmige Ionenaustauscher mit einem Durchmesser von bis zu 500  $\mu\text{m}$  bekannt, wo als Feed ein Monomergemisch einem Saatpolymerisat zugegeben wird, das 50 bis 99,9 Gew.-% Styrol und als Comonomere copolymerisierbare Verbindungen wie z.B. Methylmethacrylat, Ethylmethacrylat, Ethylacrylat, Hydroxyethylmethacrylat oder Acrylnitril enthält.

Engverteilte acrylhaltige Perlpolymerisate bzw. engverteilte schwachsaure Kationenaustauscher im Bereich 30 bis 500  $\mu\text{m}$  werden üblicherweise durch Fraktionieren von Perlpolymerisaten bzw. schwachsauren Kationenaustauschern mit breiter Teilchengrößenverteilung erhalten. Nachteilig bei diesem Verfahren ist, dass mit steigender Monodispersität die Ausbeute der erwünschten Zielfraktion bei der Fraktionierung stark abnimmt.

Bisher existiert kein Verfahren zur gezielten Herstellung von monodispersen acrylhaltigen Ionenaustauschern hergestellt aus monodispersen acrylhaltigen Perlpolymerisaten mit einer Teilchengröße von 5 bis 500  $\mu\text{m}$ .

Die Aufgabe der vorliegenden Anmeldung bestand deshalb darin, ein Verfahren zur gezielten Herstellung monodisperser acrylhaltiger Ionenaustauscher bereitzustellen.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von monodispersen acrylhaltigen Ionenaustauschern, dadurch gekennzeichnet, dass man

- 5 a) ein unvernetztes monodisperses Saatpolymerisat mit einer Teilchengröße von 0,5 bis 20 µm durch radikalisch initiierte Polymerisation von monoethylenisch ungesättigten Verbindungen in Anwesenheit eines nichtwässrigen Lösungsmittels erzeugt,
- b) zu einer wässrigen Dispersion des Saatpolymerisats in Anwesenheit eines Dispergiermittels einen Monomerzulauf zusetzt, der
- 10 0,1 bis 2 Gew.-% Initiator,  
1 bis 60 Gew.-% Vernetzer und  
30 bis 98,9 Gew.-% Acrylmonomer enthält, wovon bis zu 49,9 Gew.-% durch Styrol ersetzt werden können,
- den Monomerzulauf in die Saat einquellen lässt und bei erhöhter Temperatur zu vernetzten monodispersen acrylhaltigen Perlpolymerisaten, bevorzugt mit einer Teilchengröße von 5 bis 500 µm, polymerisiert und
- 15 c) diese vernetzten monodispersen acrylhaltigen Perlpolymerisate durch Funktionalisierung in monodisperse acrylhaltige Ionenaustauscher überführt.

In einer Ausführungsvariante der vorliegenden Erfindung kann in einem Verfahrensschritt a') zu einer wässrigen Dispersion des Saatpolymerisats aus Verfahrensschritt a) in Anwesenheit eines Dispergiermittels wenigstens ein Monomerzulauf zugesetzt werden, der

- 20 0,1 bis 5 Gew.-% Initiator und  
95 bis 99,9 Gew.-% monoethylenisch ungesättigte Verbindungen aber keinen Vernetzer enthält,
- diesen Monomerzulauf in die Saat einquellen lässt und bei erhöhter Temperatur zu unvernetzten monodispersen Saatpolymerisaten polymerisiert. Der Verfahrensschritt a') kann dabei ein- bis mehrfach wiederholt werden, bevor das Verfahren mit Verfahrensschritt b) fortgesetzt wird. Durch
- 25 diese Maßnahme lassen sich unvernetzte Saatpolymerisate von beliebiger Teilchengröße im Bereich von 1 bis 300 µm erhalten.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind sowohl die monodispersen acrylhaltigen Ionenaustauscher gemäß Verfahrensschritt c) als auch die nach Verfahrensschritt b) erhältlichen Zwischenprodukte, die vernetzten monodispersen acrylhaltigen Perlpolymerisate.

- 30 Mehrfach im Sinne der vorliegenden Erfindung bedeutet bis zehnmalige, bevorzugt bis achtmalige, besonders bevorzugt bis sechsmalige Zugabe des Monomerzulaufs.

Nach dem Verfahrensschritt b) weisen die monodispersen acrylhaltigen Perlpolymerisate eine Teilchengröße von 5 bis 500 µm auf, vorzugsweise 10 bis 400 µm, besonders bevorzugt 20 bis 300 µm, ganz besonders bevorzugt 51 bis 300 µm. Zur Bestimmung der mittleren Teilchengröße und der Teilchengrößenverteilung sind übliche Methoden, wie Siebanalyse oder Bildanalyse geeignet. Als Maß für die Breite der Teilchengrößenverteilung der erfindungsgemäßen monodispersen acrylhaltigen Ionenaustauscher wird das Verhältnis aus dem 90 %-Wert ( $\bar{D}(90)$ ) und dem 10 %-Wert ( $\bar{D}(10)$ ) der Volumenverteilung gebildet. Der 90 %-Wert ( $\bar{D}(90)$ ) gibt den Durchmesser an, der von 90 % der Teilchen unterschritten wird. In entsprechender Weise unterschreiten 10 % der Teilchen den Durchmesser des 10 %-Wertes ( $\bar{D}(10)$ ). Monodisperse Teilchengrößenverteilungen im Sinne der Erfindung bedeuten  $\bar{D}(90)/\bar{D}(10) \leq 1,5$ , vorzugsweise  $\bar{D}(90)/\bar{D}(10) \leq 1,25$ .

Zur Herstellung des unvernetzten Saatpolymerisats gemäß Verfahrensschritt a) werden monoethylenisch ungesättigte Verbindungen eingesetzt, wobei keine mehrfach ethylenisch ungesättigten Verbindungen bzw. Vernetzer verwendet werden.

Erfindungsgemäß geeignete monoethylenische Verbindungen sind: Styrol, Vinyltoluol,  $\alpha$ -Methylstyrol, Chlorstyrol, Ester der Acrylsäure und Methacrylsäure wie Methylmethacrylat, Ethylmethacrylat, Methylacrylat, Ethylacrylat, Isopropylmethacrylat, Butylacrylat, Butylmethacrylat, Hexylmethacrylat, 2-Ethylhexylacrylat, Ethylhexylmethacrylat, Decylmethacrylat, Dodecylmethacrylat, Stearyl-methacrylat, und iso-Bornylmethacrylat. Bevorzugt sind Styrol, Methylacrylat und Butylacrylat. Gut geeignet sind auch Mischungen unterschiedlicher monoethylenisch ungesättigter Verbindungen.

Bei der Herstellung des unvernetzten Saatpolymerisates werden die oben genannten monoethylenisch ungesättigten Verbindung(en) in Anwesenheit eines nichtwässrigen Lösungsmittel unter Verwendung eines Initiators polymerisiert. Erfindungsgemäß geeignete Lösungsmittel sind Dioxan, Aceton, Acetonitril, Dimethylformamid und Alkohole. Bevorzugt sind Alkohole, insbesondere Methanol, Ethanol, n-Propanol, iso-Propanol, n-Butanol, iso-Butanol und tert.-Butanol. Gut geeignet sind auch Mischungen verschiedener Lösungsmittel, insbesondere Mischungen verschiedener Alkohole. Die Alkohole können auch bis zu 50 Gew.-% Wasser, bevorzugt bis zu 25 Gew.-% Wasser enthalten. Bei Verwendung von Lösungsmittelgemischen können auch unpolare Lösungsmittel, insbesondere Kohlenwasserstoffe, wie Hexan, Heptan und Toluol in Anteilen bis zu 50 Gew.-% mitverwendet werden.

Das Verhältnis von monoethylenisch ungesättigten Verbindungen zu Lösungsmittel beträgt 1 : 2 bis 1 : 30, vorzugsweise 1 : 3 bis 1 : 15.

Die Herstellung des Saatpolymerisates gemäß Verfahrensschritt a) erfolgt vorzugsweise in Anwesenheit eines im Lösungsmittel gelösten hochmolekularen Dispergiermittels.

Als hochmolekulare Dispergiermittel sind natürliche und synthetische makromolekulare Verbindungen geeignet. Beispiele sind Cellulosederivate, wie Methylcellulose, Ethylcellulose, Hydroxypropylcellulose, Polyvinylacetat, teilverseiftes Polyvinylacetat, Polyvinylpyrrolidon, Copolymerisate aus Vinylpyrrolidon und Vinylacetat, sowie Copolymerisate aus Styrol und Maleinsäureanhydrid. Polyvinylpyrrolidon ist bevorzugt. Der Gehalt an hochmolekularem Dispergiermittel beträgt 0,1 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 0,2 bis 10 Gew.-%, bezogen auf das Lösungsmittel.

Zusätzlich zu den Dispergiermitteln können auch ionische oder nicht ionische Tenside eingesetzt werden. Geeignete Tenside im Sinne der vorliegenden Erfindung sind z.B. Sulfobernsteinsäure-Natriumsalz, Methyltricaprylammoniumchlorid oder ethoxylierte Nonylphenole. Bevorzugt werden ethoxylierte Nonylphenole mit 4 bis 20 Ethylenoxideinheiten. Die Tenside können in Mengen von 0,1 bis 2 Gew.-% bezogen auf das Lösungsmittel verwendet werden.

Für die Herstellung des gemäß Verfahrensschritt a) herzustellenden Saatpolymerisates geeignete Initiatoren sind Verbindungen, die bei Temperaturerhöhung freie Radikale bilden. Beispielhaft seien genannt: Peroxyverbindungen wie Dibenzoylperoxid, Dilaurylperoxid, Bis-(p-chlorbenzoyl)-peroxid, Dicyclohexylperoxydicarbonat und tert.-Amylperoxy-2-ethylhexan, des weiteren Azoverbindungen wie 2,2'-Azobis(isobutyronitril) oder 2,2'-Azobis(2-methylisobutyronitril). Sofern das Lösungsmittel einen Wasseranteil enthält, ist auch Natrium- oder Kaliumperoxydisulfat als Initiator geeignet.

Gut geeignet sind auch aliphatische Peroxyester. Beispiele hierfür sind tert.-Butylperoxyacetat, tert.-Butylperoxyisobutyrat, tert.-Butylperoxypivalat, tert.-Butylperoxyoctoat, tert.-Butylperoxy-2-ethylhexanoat, tert.-Butylperoxyneodecanoat, tert.-Amylperoxypivalat, tert.-Amylperoxyoctoat, tert.-Amylperoxy-2-ethylhexanoat, tert.-Amylperoxyneodecanoat, 2,5-Bis(2-ethylhexanoylperoxy)-2,5-dimethylhexan, 2,5-Dipivaloyl-2,5-dimethylhexan, 2,5-Bis(2-neodecanoylperoxy)-2,5-dimethylhexan, Di-tert.-butylperoxyazelat oder Di-tert.-amylperoxyazelat.

Die Initiatoren werden im allgemeinen in Mengen von 0,05 bis 6,0 Gew.-%, vorzugsweise 0,2 bis 5,0 Gew.-%, besonders bevorzugt 1 bis 4 Gew.-%, bezogen auf die Summe der monoethylenisch ungesättigten Verbindungen, angewendet.

Gegebenenfalls können im Lösungsmittel lösliche Inhibitoren eingesetzt werden. Beispiele für geeignete Inhibitoren sind phenolische Verbindungen wie Hydrochinon, Hydrochinonmonomethylether, Resorcin, Brenzkatechin, tert.-Butylbrenzkatechin, Kondensationsprodukte aus Phenolen mit Aldehyden. Weitere organische Inhibitoren sind stickstoffhaltige Verbindungen wie z.B. Diethyl-

hydroxylamin oder Isopropylhydroxylamin. Erfindungsgemäß wird Resorcin als Inhibitor bevorzugt. Die Konzentration des Inhibitors beträgt 0,01 bis 5 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 bis 2 Gew.-%, bezogen auf die Summe der monoethylenisch ungesättigten Verbindungen.

Die Polymerisationstemperatur richtet sich nach der Zerfallstemperatur des Initiators, sowie nach  
5 der Siedetemperatur des Lösungsmittels und liegt typischerweise im Bereich von 50 bis 150°C, vorzugsweise 60 bis 120°C. Es ist vorteilhaft, bei der Siedetemperatur des Lösungsmittels unter ständigem Rühren beispielsweise mit einem Gitterrührer zu polymerisieren. Es werden niedrige Rührgeschwindigkeiten angewendet. Bei 4 Liter Laborreaktoren beträgt die Rührgeschwindigkeit eines Gitterrührers 100 bis 250 U/min, bevorzugt 100 U/min.

10 Die Polymerisationszeit beträgt im allgemeinen mehrere Stunden, z.B. 2 bis 30 Stunden.

Die erfindungsgemäß gemäß Verfahrensschritt a) erzeugten Saatpolymerisate sind hoch monodispers und haben Teilchengrößen von 0,5 bis 20 µm, vorzugsweise 2,2 bis 15 µm. Die Teilchengröße lässt sich u.a. durch die Auswahl des Lösungsmittels beeinflussen. So liefern höhere Alkohole, wie n-Propanol, iso-Propanol, n-Butanol, iso-Butanol und tert.-Butanol größere Teilchen als  
15 Methanol. Durch einen Anteil von Wasser oder Hexan im Lösungsmittel kann die Teilchengröße zu niedrigeren Werten verschoben werden. Ein Zusatz von Toluol vergrößert die Teilchengröße.

Das Saatpolymerisat kann durch herkömmliche Methoden, wie Sedimentation, Zentrifugation oder Filtration isoliert werden. Zur Abtrennung des Dispergierhilfsmittels wird mit Alkohol und/oder Wasser gewaschen und getrocknet.

20 Die im Verfahrensschritt a') einzusetzenden monoethylenisch ungesättigten Verbindungen sind: Styrol, Vinyltoluol, α-Methylstyrol, Chlorstyrol, Ester der Acrylsäure und Methacrylsäure wie Methylmethacrylat, Ethylmethacrylat, Methylacrylat, Ethylacrylat, Isopropylmethacrylat, Butylacrylat, Butylmethacrylat, Hexylmethacrylat, 2-Ethylhexylacrylat, Ethylhexylmethacrylat, Decylmethacrylat, Dodecylmethacrylat, Stearylmethacrylat, und iso-Bornylmethacrylat. Bevorzugt sind  
25 Styrol, Methylacrylat und Butylacrylat. Gut geeignet sind auch Mischungen unterschiedlicher monoethylenisch ungesättigter Verbindungen. In einer bevorzugten Ausführungsform des Verfahrensschritt a') erhöht man bei jeder Wiederholung den Anteil des Acrylmonomers. Zur Definition des Acrylmonomers sei auf den Verfahrensschritt b) verwiesen.

Als obligatorisch im Monomerzulauf des Verfahrensschritt a') einzusetzende Initiatoren kommen  
30 die unter Verfahrensschritt a) beschriebenen Radikalbildner in Frage. Die Initiatoren werden im allgemeinen in Mengen von 0,1 bis 5,0 Gew.-%, vorzugsweise 0,5 bis 3 Gew.-% bezogen auf den Monomerzulauf angewendet. Selbstverständlich können auch Mischungen der vorgenannten



Radikalbildner eingesetzt werden, beispielsweise Mischungen von Initiatoren mit unterschiedlicher Zerfallstemperatur.

Das Gewichtsverhältnis von Saatpolymerisat zu Monomerzulauf des Verfahrensschritt a') beträgt 1 : 1 bis 1 : 1000, vorzugsweise 1 : 2 bis 1 : 100, besonders bevorzugt 1 : 3 bis 1 : 30.

- 5 Die Zugabe des Monomerzulaufs zum Saatpolymerisat des Verfahrensschritt a) bzw. eines vorgeschalteten Verfahrensschritt a') erfolgt im allgemeinen in der Weise, dass zu einer wässrigen Dispersion des Saatpolymerisats eine feinteilige wässrige Emulsion des Monomerzulaufs zugesetzt wird. Gut geeignet sind feinteilige Emulsionen mit mittleren Teilchengrößen von 1 bis 10  $\mu\text{m}$ , die mit Hilfe von Rotor-Stator-Mischern oder Mischstrahldüsen unter Verwendung von Emulgierhilfsmitteln, wie z.B. Sulfobernsteinsäureisooctylester-Natriumsalz, hergestellt werden können.
- 10

- Die Bestandteile des Monomerzulaufs gemäß Verfahrensschritt a') können zusammen oder auch individuell dem Saatpolymerisat zugegeben werden, wobei die einzelnen Bestandteile bei jedem Schritt in Form einer wie oben beschriebenen feinteiligen Emulsion zugegeben werden. Maßgebend für die vorliegende Erfindung ist die Zusammensetzung der Summe aller zudosierten organischen Phasen (Monomerzulauf). Es kann vorteilhaft sein, im Falle einer Dosierung in mehreren Dosierschritten die Gesamtinitiatormenge im ersten Dosierschritt zuzugeben.
- 15

- Die Zugabe des Monomerzulaufs im Verfahrensschritt a') kann bei Temperaturen unterhalb der Zerfallstemperatur des Initiators erfolgen, beispielsweise bei Raumtemperatur. Es ist vorteilhaft, die den Monomerzulauf enthaltende(n) Emulsion(en) unter Rühren innerhalb eines längeren Zeitraums, z.B. innerhalb von 0,25 bis 5 Stunden zuzudosieren. Nach vollständiger Zugabe der Emulsion(en) wird weiter nachgerührt, wobei der Monomerzulauf in die Saatpartikel eindringt. Günstig ist eine Nachrührzeit von 1 bis 15 Stunden. Die bei der Herstellung der Saatpolymerisat-Suspension und Monomergemisch-Emulsion verwendeten Wassermengen sind in großen Grenzen unkritisch. Im allgemeinen werden 5 bis 50 %ige Suspensionen bzw. Emulsionen verwendet.
- 20

- 25 Das erhaltene Gemisch aus Saatpolymerisat, Monomerzulauf und Wasser wird auch im Verfahrensschritt a') mit mindestens einem Dispergierhilfsmittel versetzt, wobei natürliche und synthetische wasserlösliche Polymere, wie z.B. Gelatine, Stärke, Polyvinylalkohol, Polyvinylpyrrolidon, Polyacrylsäure, Polymethacrylsäure oder Copolymerisate aus (Meth)acrylsäure oder (Meth)acrylsäureestern geeignet sind. Sehr gut geeignet sind auch Cellulosederivate, insbesondere
- 30 Celluloseester oder Celluloseether, wie Carboxymethylcellulose oder Hydroxyethylcellulose. Die Einsatzmenge der Dispergierhilfsmittel beträgt im allgemeinen 0.05 bis 1 %, vorzugsweise 0.1 bis 0.5 %, bezogen auf die Wasserphase.

Die Wasserphase des Verfahrensschrittes a') kann darüber hinaus ein Puffersystem enthalten, welches den pH-Wert der Wasserphase auf einen Wert zwischen 12 und 3, vorzugsweise zwischen 10 und 4 einstellt. Besonders gut geeignete Puffersysteme enthalten Phosphat-, Acetat-, Citrat- oder Boratsalze.

- 5 Es kann auch im Verfahrensschritt a') vorteilhaft sein, einen in der wässrigen Phase gelösten Inhibitor einzusetzen. Als Inhibitoren kommen sowohl anorganische als auch organische Stoffe in Frage. Beispiele für anorganische Inhibitoren sind Stickstoffverbindungen wie Hydroxylamin, Hydrazin, Natriumnitrit oder Kaliumnitrit. Beispiele für organische Inhibitoren sind phenolische Verbindungen wie Hydrochinon, Hydrochinonmonomethylether, Resorcin, Brenzkatechin, tert.-
- 10 Butylbrenzkatechin oder Kondensationsprodukte aus Phenolen mit Aldehyden. Weitere organische Inhibitoren sind stickstoffhaltige Verbindungen wie z.B. Diethylhydroxylamin oder Isopropylhydroxylamin. Resorcin wird als Inhibitor erfindungsgemäß bevorzugt. Die Konzentration des Inhibitors beträgt 5 bis 1000 ppm, vorzugsweise 10 bis 500 ppm, besonders bevorzugt 20 bis 250 ppm, bezogen auf die wässrige Phase.

- 15 Unter erhöhter Temperatur für den Verfahrensschritt a') im Sinne der vorliegenden Erfindung versteht der Fachmann eine Temperaturerhöhung auf die Zerfallstemperatur des Initiators, im allgemeinen 60 bis 130 °C. Dadurch wird die Polymerisation des in die Saatpartikel eingequollenen Monomerzulaufs eingeleitet. Die Polymerisation dauert mehrere Stunden, z.B. 3 bis 10 Stunden.

- In einer weiteren Ausführungsform der vorliegenden Erfindung erfolgt die Zugabe des Monomerzulaufs über einen längeren Zeitraum von 1 bis 6 Stunden bei einer Temperatur, bei der mindestens
- 20 einer der verwendeten Initiatoren aktiv ist. Im Allgemeinen werden bei dieser Verfahrensweise Temperaturen von 60 bis 130°C, vorzugsweise 60 bis 95°C angewendet.

- Durch die mehrfache Wiederholung der Feed-Schritte, d.h. Zugabe von Monomerzulauf, Einquellen und Polymerisieren, sind letztendlich aus monodispersen Saatpolymerisaten mit Teilchengrößen von 0,5 bis 20 µm unvernetzte monodisperse Saatpolymerisate mit Teilchengrößen von bis
- 25 zu 300 µm zugänglich.

- Nach der Polymerisation kann das monodisperse unvernetzte Saatperlpolymerisat aus Verfahrensschritt a') mit den üblichen Methoden z.B. durch Filtrieren oder Dekantieren isoliert und gegebenenfalls nach einmaligem oder mehrmaligem Waschen getrocknet und falls gewünscht ge-
- 30 siebt und gelagert werden.

Im Verfahrensschritt b) wird das Saatpolymerisat aus a) oder a') mit einem Zulauf eines Acrylmonomers mit Initiator und Vernetzter versetzt.

Erfindungsgemäß enthält der Monomerzulauf des Verfahrensschritt b) 30 bis 98,9 Gew.-% Acrylmonomer, vorzugsweise 50 bis 97,9 Gew.-% Acrylmonomer. Acrylmonomere im Sinne dieser Erfindung sind Ester der Acrylsäure und Methacrylsäure wie z.B. Methylmethacrylat, Ethylmethacrylat, Methylacrylat, Ethylacrylat, Isopropylmethacrylat, Butylacrylat, Butylmethacrylat, Hexylmethacrylat, 2-Ethylhexylacrylat, Ethylhexylmethacrylat, Decylmethacrylat, Dodecylmethacrylat, Stearylmethacrylat, iso-Bornylmethacrylat, N,N'-Dimethylaminoethylacrylat, N,N'-Dimethylaminoethylmethacrylat, Glycidylacrylat und Glycidylmethacrylat, weiter Acrylnitril, Methacrylnitril, Acrylamid oder Methacrylamid. Bevorzugt sind Acrylnitril, Acrylamid, Methylacrylat, Methylmethacrylat, Butylacrylat und Glycidylmethacrylat. Gut geeignet sind auch Mischungen unterschiedlicher Acrylmonomere.

In einer besonders bevorzugten Variante der vorliegenden Erfindung ist im Monomerzulauf des Verfahrensschritt b) kein Styrol vorhanden. Der Monomerzulauf des Verfahrensschritt b) kann aber gegebenenfalls weitere Comonomere enthalten. Als Comonomere eignen sich mit Acrylmonomeren copolymerisierbare Verbindungen, wie z.B.  $\alpha$ -Methylstyrol, Ethylvinylether, Methylvinylether, tert-Butylvinylether, N-Vinylpyrrolidone, N-Vinylpyridine, 2-Vinylpyridine und 4-Vinylpyridine. Die Menge an Comonomeren beträgt 0 bis 68,9 Gew.-%, bevorzugt 0 bis 48,9 Gew.-%, jeweils bezogen auf den zugesetzten aktivierten Monomerzulauf.

Erfindungsgemäß enthält der Monomerzulauf des Verfahrensschritt b) 1 bis 60 Gew.-% Vernetzer, bezogen auf den zugesetzten aktivierten Monomerzulauf. Vernetzer sind Verbindungen mit zwei oder mehr polymerisierbaren olefinischen Doppelbindungen im Molekül. Beispielhaft seien genannt Divinylbenzol, Allylmethacrylat, Ethylenglycoldimethacrylat, Butandioldimethacrylat, Trimethylolpropantriacyrat, Butandioldivinylether, Diethylenglykoldivinylether oder Octadien. Divinylbenzol, Octadien oder Diethylenglykoldivinylether sind bevorzugt. Das Divinylbenzol kann in kommerziell verfügbarer Qualität, welche neben den Isomeren des Divinylbenzols auch Ethylvinylbenzole enthält, eingesetzt werden.

Die Vernetzermenge im Monomerzulauf des Verfahrensschritt b) beträgt vorzugsweise 2 bis 30 Gew.-%, besonders bevorzugt 3 bis 18 Gew.-%, jeweils bezogen auf den zugesetzten aktivierten Monomerzulauf.

Als obligatorisch im Monomerzulauf des Verfahrensschritt b) einzusetzende Initiatoren kommen die unter Verfahrensschritt a) beschriebenen Radikalbildner in Frage. Die Initiatoren werden im allgemeinen in Mengen von 0,1 bis 2,0 Gew.-%, vorzugsweise 0,5 bis 2 Gew.-% bezogen auf den Monomerzulauf angewendet. Selbstverständlich können auch Mischungen der vorgenannten Radikalbildner eingesetzt werden, beispielsweise Mischungen von Initiatoren mit unterschiedlicher Zerfallstemperatur.

Das Gewichtsverhältnis von Saatpolymerisat zu Monomerzulauf im Verfahrensschritt b) beträgt 1 : 1 bis 1 : 1000, vorzugsweise 1 : 2 bis 1 : 100, besonders bevorzugt 1 : 3 bis 1 : 30.

Die Zugabe des Monomerzulaufs im Verfahrensschritt b) zum Saatpolymerisat aus a) oder a') erfolgt im allgemeinen in der Weise, dass zu einer wässrigen Dispersion des Saatpolymerisats eine feinteilige wässrige Emulsion des Monomerzulaufs zugesetzt wird. Gut geeignet sind feinteilige Emulsionen mit mittleren Teilchengrößen von 1 bis 10 µm, die mit Hilfe von Rotor-Stator-Mischern oder Mischstrahldüsen unter Verwendung von Emulgierhilfsmittel, wie z.B. Sulfobernsteinsäureisooctylester-Natriumsalz, hergestellt werden können.

Die Bestandteile des Monomerzulaufs im Verfahrensschritt b) können zusammen oder auch individuell dem Saatpolymerisat aus a) oder a') zugegeben werden, wobei die einzelnen Bestandteile bei jedem Schritt in Form einer wie oben beschriebenen feinteiligen Emulsion zugegeben werden. Maßgebend für die vorliegende Erfindung ist die Zusammensetzung der Summe aller zudosierten organischen Phasen (Monomerzulauf). Es kann vorteilhaft sein, im Falle einer Dosierung in mehreren Dosierschritten die Gesamtinitiatormenge im ersten Dosierschritt zuzugeben.

Die Zugabe des Monomerzulaufs im Verfahrensschritt b) kann bei Temperaturen unterhalb der Zerfallstemperatur des Initiators erfolgen, beispielsweise bei Raumtemperatur. Es ist vorteilhaft, die den Monomerzulauf enthaltende(n) Emulsion(en) unter Rühren innerhalb eines längeren Zeitraums, z.B. innerhalb von 0,25 bis 5 Stunden zuzudosieren. Nach vollständiger Zugabe der Emulsion(en) wird weiter nachgerührt, wobei der Monomerzulauf in die Saatpartikel eindringt. Günstig ist eine Nachrührzeit von 1 bis 15 Stunden. Die bei der Herstellung der Saatpolymerisat-Suspension und Monomergemisch-Emulsion verwendeten Wassermengen sind in großen Grenzen unkritisch. Im allgemeinen werden 5 bis 50 %ige Suspensionen bzw. Emulsionen verwendet.

Das erhaltene Gemisch aus Saatpolymerisat, Monomerzulauf und Wasser im Verfahrensschritt b) wird mit mindestens einem Dispergierhilfsmittel versetzt, wobei natürliche und synthetische wasserlösliche Polymere, wie z.B. Gelatine, Stärke, Polyvinylalkohol, Polyvinylpyrrolidon, Polyacrylsäure, Polymethacrylsäure oder Copolymerisate aus (Meth)acrylsäure oder (Meth)acrylsäureestern geeignet sind. Sehr gut geeignet sind auch Cellulosederivate, insbesondere Celluloseester oder Celluloseether, wie Carboxymethylcellulose oder Hydroxyethylcellulose. Die Einsatzmenge der Dispergierhilfsmittel im Verfahrensschritt b) beträgt im allgemeinen 0.05 bis 1 %, vorzugsweise 0.1 bis 0.5 %, bezogen auf die Wasserphase.

Die Wasserphase des Verfahrensschritt b) kann darüber hinaus ein Puffersystem enthalten, welches den pH-Wert der Wasserphase auf einen Wert zwischen 12 und 3, vorzugsweise zwischen 10 und 4 einstellt. Besonders gut geeignete Puffersysteme enthalten Phosphat-, Acetat-, Citrat- oder Boratsalze.

Es kann vorteilhaft sein, im Verfahrensschritt b) einen in der wässrigen Phase gelösten Inhibitor einzusetzen. Als Inhibitoren kommen im Verfahrensschritt b) sowohl anorganische als auch organische Stoffe in Frage. Beispiele für anorganische Inhibitoren sind Stickstoffverbindungen wie Hydroxylamin, Hydrazin, Natriumnitrit oder Kaliumnitrit. Beispiele für organische Inhibitoren sind phenolische Verbindungen wie Hydrochinon, Hydrochinonmonomethylether, Resorcin, Brenzkatechin, tert.-Butylbrenzkatechin oder Kondensationsprodukte aus Phenolen mit Aldehyden. Weitere organische Inhibitoren sind stickstoffhaltige Verbindungen wie z.B. Diethylhydroxylamin oder Isopropylhydroxylamin. Resorcin wird als Inhibitor erfindungsgemäß bevorzugt. Die Konzentration des Inhibitors beträgt 5 bis 1000 ppm, vorzugsweise 10 bis 500 ppm, besonders bevorzugt 20 bis 250 ppm, bezogen auf die wässrige Phase.

Unter erhöhter Temperatur für den Verfahrensschritt b) versteht der Fachmann eine Temperaturerhöhung auf die Zerfallstemperatur des Initiators, im allgemeinen 60 bis 130°C. Dadurch wird die Polymerisation des in die Saatpartikel eingequollenen Monomerzulaufs eingeleitet. Die Polymerisation dauert mehrere Stunden, z.B. 3 bis 10 Stunden.

In einer weiteren Ausführungsform der vorliegenden Erfindung erfolgt die Zugabe des Monomerzulaufs im Verfahrensschritt b) über einen längeren Zeitraum von 1 bis 6 Stunden bei einer Temperatur, bei der mindestens einer der verwendeten Initiatoren aktiv ist. Im Allgemeinen werden bei dieser Verfahrensweise Temperaturen von 60 bis 130°C, vorzugsweise 60 bis 95°C angewendet.

Durch den Verfahrensschritt b) sind aus monodispersen Saatpolymerisaten der Verfahrensschritte a) oder a') monodisperse acrylhaltige Perlpolymerisate bevorzugt mit Teilchengrößen von bis zu 500 µm zugänglich. Der Vergrößerungsfaktor ergibt sich dabei aus dem Polymerisationsumsatz und dem Gewichtsverhältnis von Saatpolymerisat aus a) oder a') zum Monomerzulauf des Verfahrensschritt b).

Nach der Polymerisation kann das monodisperse acrylhaltige Perlpolymerisat aus Verfahrensschritt b) mit den üblichen Methoden z.B. durch Filtrieren oder Dekantieren isoliert und gegebenenfalls nach einmaligem oder mehrmaligem Waschen getrocknet und falls gewünscht gesiebt und gelagert werden.

Im Verfahrensschritt c) werden die monodispersen acrylhaltigen Perlpolymerisate als Ausgangsstoffe zur Herstellung monodisperser Ionenaustauscher eingesetzt. Die Umsetzung der Perlpolymerisate zu Ionenaustauschern kann nach bekannten Verfahren erfolgen. So werden schwachsaure Kationenaustauscher durch Hydrolyse der monodispersen acrylhaltigen Perlpolymerisate aus Verfahrensschritt b) hergestellt. Geeignete Hydrolysemittel sind dabei starke Basen oder starke Säuren wie z. B. Natronlauge oder Schwefelsäure.

Nach der Hydrolyse wird das Reaktionsgemisch aus Hydrolyseprodukt und restlichem Hydrolysemittel auf Raumtemperatur abgekühlt und zunächst mit Wasser verdünnt und gewaschen.

- Bei Verwendung von Natronlauge als Hydrolysemittel fällt der schwachsaure Kationenaustauscher in der Natrium-Form an. Für manche Anwendungen ist es günstig, den Kationenaustauscher von der Natrium-Form in die saure Form zu überführen. Diese Umladung erfolgt mit Schwefelsäure einer Konzentration von 5 bis 50 %, vorzugsweise 10 bis 20 %.

Falls gewünscht kann der erfindungsgemäß erhaltene schwachsaure Kationenaustauscher zur Reinigung mit entionisiertem Wasser bei Temperaturen von 70 bis 145°C, vorzugsweise von 105 bis 130°C behandelt werden.

- 10 Schwachbasische Anionenaustauscher können beispielsweise durch Umsetzung der nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten monodispersen acrylhaltigen Perlpolymerisate aus Verfahrensschritt b) mit einem Aminoalkohol oder einem bifunktionellen Amin hergestellt werden. Ein bevorzugter Aminoalkohol ist N-N'-Dimethyl-2-aminoethanol. Ein bevorzugtes bifunktionelles Amin ist (N-N'-Dimethyl)-3-aminopropylamin („Amin Z“).

- 15 Aus den schwachbasischen Anionenaustauschern können nach bekannten Verfahren starkbasische Anionenaustauscher durch Quaternierung mit Alkylierungsmitteln wie z.B. Methylchlorid hergestellt werden.

- Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erhaltenen monodispersen Ionenaustauscher zeichnen sich durch eine hohe Monodispersität und besonders hohe Stabilität aus und sind ebenfalls wie die monodispersen acrylhaltigen Perlpolymerisate gemäß Verfahrensschritt b) Gegenstand der vorliegenden Erfindung.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind deshalb auch monodisperse acrylhaltige Ionenaustauscher erhältlich durch

- 25 a) Erzeugen eines unvernetzten monodispersen Saatpolymerisats mit einer Teilchengröße von 0,5 bis 20 µm durch radikalisch initiierte Polymerisation monoethylenisch ungesättigter Verbindungen in Anwesenheit eines nichtwässrigen Lösungsmittels.
- b) Zusetzen eines Monomerzulaufs zu einer wässrigen Dispersion des Saatpolymerisats aus Verfahrensschritt a) in Anwesenheit eines Dispergiermittels, wobei der Monomerzulauf
- 0,1 bis 2 Gew.-% Initiator,
- 30 1 bis 60 Gew.-% Vernetzer und

30 bis 98,9 Gew.-% Acrylmonomer enthält, wovon bis zu 49,9 Gew.-% durch Styrol ersetzt werden können,

Einquellen des Monomerzulaufs in die Saat und Polymerisieren bei erhöhter Temperatur zu vernetzten monodispersen acrylhaltigen Perlpolymerisaten, bevorzugt mit einer Teilchengröße von 5 bis 500 µm und

- 5 c) Funktionalisieren dieser vernetzten monodispersen acrylhaltigen Perlpolymerisate.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind aber auch monodisperse acrylhaltige Ionenaustauscher erhältlich durch

- 10 a) Erzeugen eines unvernetzten monodispersen Saatpolymerisats mit einer Teilchengröße von 0,5 bis 20 µm durch radikalisch initiierte Polymerisation monoethylenisch ungesättigter Verbindungen in Anwesenheit eines nichtwässrigen Lösungsmittels,

- 15 a') Zusetzen von wenigstens einem Monomerzulauf zu einer wässrigen Dispersion des Saatpolymerisats aus Verfahrensschritt a) in Anwesenheit eines Dispergiermittels, wobei dieser Monomerzulauf 0,1 bis 5 Gew.-% Initiator und 95 bis 99,9 Gew.-% monoethylenisch ungesättigte Verbindungen enthält, Einquellen des Monomerzulaufs in die Saat und Polymerisieren zu unvernetzten monodispersen Saatpolymerisaten bei erhöhter Temperatur,

- b) Zusetzen eines Monomerzulaufs zu einer wässrigen Dispersion des Saatpolymerisats aus Verfahrensschritt a') in Anwesenheit eines Dispergiermittels, wobei dieser Monomerzulauf

- 20 0,1 bis 2 Gew.-% Initiator,  
1 bis 60 Gew.-% Vernetzer und  
30 bis 98,9 Gew.-% Acrylmonomer enthält, wovon bis zu 49,9 Gew.-% durch Styrol ersetzt werden können,

- 25 Einquellen des Monomerzulaufs in die Saat und Polymerisieren bei erhöhter Temperatur zu vernetzten monodispersen acrylhaltigen Perlpolymerisaten, bevorzugt zu vernetzten monodispersen acrylhaltigen Perlpolymerisaten mit einer Teilchengröße von 5 bis 500 µm und

- c) Funktionalisieren dieser vernetzten monodispersen acrylhaltigen Perlpolymerisate.

- 30 Gegenstand der vorliegenden Anmeldung sind aber auch die monodispersen acrylhaltigen Perlpolymerisate, bevorzugt mit einer Teilchengröße von 5 bis 500 µm, erhältlich durch

- a) Erzeugen eines unvernetzten monodispersen Saatpolymerisats mit einer Teilchengröße von 0,5 bis 20  $\mu\text{m}$  durch radikalisch initiierte Polymerisation monoethylenisch ungesättigter Verbindungen in Anwesenheit eines nichtwässrigen Lösungsmittels,
- b) Zusetzen von wenigstens einem Monomerzulauf zu einer wässrigen Dispersion des Saatpolymerisats in Anwesenheit eines Dispergiermittels, der
- 0,1 bis 2 Gew.-% Initiator,  
1 bis 60 Gew.-% Vernetzer und  
30 bis 98,9 Gew.-% Acrylmonomer enthält, wovon bis zu 49,9 Gew.-% durch Styrol ersetzt werden können,
- Einquellen des Monomerzulaufs in die Saat und Polymerisieren bei erhöhter Temperatur.
- Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind auch monodisperse acrylhaltige Perlpolymerisate, bevorzugt mit einer Teilchengröße von 5 bis 500  $\mu\text{m}$ , erhältlich durch
- a) Erzeugen eines unvernetzten monodispersen Saatpolymerisats mit einer Teilchengröße von 0,5 bis 20  $\mu\text{m}$  durch radikalisch initiierte Polymerisation monoethylenisch ungesättigter Verbindungen in Anwesenheit eines nichtwässrigen Lösungsmittels,
- a') Zusetzen von wenigstens einem Monomerzulauf zu einer wässrigen Dispersion des Saatpolymerisats aus Verfahrensschritt a) in Anwesenheit eines Dispergiermittels, wobei dieser Monomerzulauf 0,1 bis 5 Gew.-% Initiator und 95 bis 99,9 Gew.-% monoethylenisch ungesättigte Verbindungen enthält, Einquellenlassen des Monomerzulaufs in die Saat und Polymerisieren zu einem unvernetzten monodispersen Saatpolymerisat bei erhöhter Temperatur,
- b) Zusetzen eines Monomerzulaufs zu einer wässrigen Dispersion des Saatpolymerisats aus Verfahrensschritt a') in Anwesenheit eines Dispergiermittels, der
- 0,1 bis 2 Gew.-% Initiator,  
1 bis 60 Gew.-% Vernetzer und  
30 bis 98,9 Gew.-% Acrylmonomer enthält, wovon bis zu 49,9 Gew.-% durch Styrol ersetzt werden können,

Einquellen des Monomerzulaufs in die Saat und Polymerisieren bei erhöhter Temperatur.

Die erfindungsgemäß hergestellten monodispersen acrylhaltigen Anionenaustauscher werden eingesetzt



- zur Entfernung von Anionen aus wässrigen oder organischen Lösungen und deren Dämpfen
- zur Entfernung von Farbpartikeln aus wässrigen oder organischen Lösungen und deren Dämpfen
- 5        - zur Entfärbung und Entsalzung von Glucoselösungen, Molken, Gelatinedünnbrühen, Fruchtsäften, Fruchtmosten und Zuckern, bevorzugt von mono- oder Disacchariden, insbesondere Rohrzucker, Rübenzuckerlösungen, Fructoselösungen, beispielsweise in der Zuckerindustrie, Molkereien, Stärke- und in der Pharmaindustrie,
- 10       - zur Entfernung von organischen Komponenten aus wässrigen Lösungen, beispielsweise von Huminsäuren aus Oberflächenwasser,
- Zur Abtrennung und Reinigung von biologisch wirksamen Komponenten wie z.B. Antibiotika, Enzyme, Peptide und Nukleinsäuren aus deren Lösungen, beispielsweise aus Reaktionsgemischen und aus Fermentationsbrühen,
- 15       - Zur Analyse des Ionengehalts wässriger Lösungen durch Ionenaustauscherchromatographie.

Die vorliegende Erfindung betrifft deshalb auch

- Verfahren zur Entfernung von Anionen aus wässrigen organischen Lösungen und deren Dämpfen oder Farbpartikeln aus wässrigen oder organischen Lösungen und deren Dämpfen unter Einsatz der erfindungsgemäßen monodispersen acrylhaltigen Anionenaustauscher.
- 20       - Verfahren zur Entfärbung und Entsalzung von Glucoselösungen, Molken, Gelatinedünnbrühen, Fruchtsäften, Fruchtmosten und Zuckern, bevorzugt von mono- oder Disacchariden, insbesondere Rohrzucker, Rübenzuckerlösungen, Fructose-
- 25       lösungen, beispielsweise in der Zuckerindustrie, Molkereien, Stärke- und in der Pharmaindustrie, unter Einsatz erfindungsgemäßen monodispersen acrylhaltigen Anionenaustauscher.
- Verfahren zur Entfernung von organischen Komponenten aus wässrigen Lösungen, beispielsweise von Huminsäuren aus Oberflächenwasser, unter Einsatz der er-
- 30       findungsgemäßen monodispersen acrylhaltigen Anionenaustauscher.

- Verfahren zur Abtrennung und Reinigung von biologisch wirksamen Komponenten wie z.B. Antibiotika, Enzyme, Peptide und Nukleinsäuren aus deren Lösungen, beispielsweise aus Reaktionsgemischen und aus Fermentationsbrühen, unter Einsatz der erfindungsgemäßen monodispersen acrylhaltigen Anionenaustauscher.
- 5        - Verfahren zur Analyse des Ionengehalts wässriger Lösungen durch Ionenaustauscherchromatographie, unter Einsatz der erfindungsgemäßen monodispersen acrylhaltigen Anionenaustauscher.

10        Weiterhin können die erfindungsgemäßen monodispersen acrylhaltigen Anionenaustauscher eingesetzt werden zur Reinigung und Aufarbeitung von Wässern in der chemischen Industrie und Elektronikindustrie.

Weiterhin können die erfindungsgemäßen monodispersen acrylhaltigen Anionenaustauscher in Kombination mit gelförmigen und/oder makroporösen Kationenaustauschern zur Vollentsalzung wässriger Lösungen, insbesondere in der Zuckerindustrie, eingesetzt werden.

15        Die erfindungsgemäß hergestellten monodispersen acrylhaltigen Kationenaustauscher werden in unterschiedlichen Anwendungen eingesetzt. So werden auch sie beispielsweise bei der Trinkwasseraufbereitung und zur chromatographischen Trennung von Glucose und Fructose eingesetzt.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist deshalb die Verwendung der erfindungsgemäßen monodispersen acrylhaltigen Kationenaustauscher

- 20        - zur Entfernung von Kationen, Farbpartikeln oder organischen Komponenten aus wässrigen oder organischen Lösungen,
- zur Enthärtung im Neutralaustausch von wässrigen oder organischen Lösungen,
- zur Reinigung und Aufarbeitung von Wässern der chemischen Industrie, der Elektronik-Industrie und aus Kraftwerken,
- 25        - Zur Abtrennung und Reinigung von biologisch wirksamen Komponenten wie z.B. Antibiotika, Enzyme, Peptide und Nukleinsäuren aus deren Lösungen, beispielsweise aus Reaktionsgemischen und aus Fermentationsbrühen,
- Zur Analyse des Ionengehalts wässriger Lösungen durch Ionenaustauscherchromatographie.

Die vorliegende Erfindung betrifft deshalb auch

- Verfahren zur Reinigung und Aufarbeitung von Wässern der chemischen Industrie, der Elektronik-Industrie und aus Kraftwerken, dadurch gekennzeichnet, dass man die erfindungsgemäßen monodispersen acrylhaltigen Kationenaustauscher einsetzt.
- 5 - Verfahren zur Entfernung von Kationen, Farbpartikeln oder organischen Komponenten aus wässrigen oder organischen Lösungen, dadurch gekennzeichnet, dass man die erfindungsgemäßen monodispersen acrylhaltigen Kationenaustauscher einsetzt.
- 10 - Verfahren zur Enthärtung im Neutralaustausch von wässrigen oder organischen Lösungen, dadurch gekennzeichnet, dass man die erfindungsgemäßen monodispersen acrylhaltigen Kationenaustauscher einsetzt.
- 15 - Verfahren zur Abtrennung und Reinigung von biologisch wirksamen Komponenten wie z.B. Antibiotika, Enzyme, Peptide und Nukleinsäuren aus deren Lösungen, beispielsweise aus Reaktionsgemischen und aus Fermentationsbrühen, dadurch gekennzeichnet, dass man die erfindungsgemäßen monodispersen acrylhaltigen Kationenaustauscher einsetzt.
- Verfahren zur Analyse des Ionengehalts wässriger Lösungen durch Ionenaustauscherchromatographie, dadurch gekennzeichnet, dass man die erfindungsgemäßen monodispersen acrylhaltigen Kationenaustauscher einsetzt.

20 Die erfindungsgemäß hergestellten monodispersen acrylhaltigen Perlpolymerisate gemäß Verfahrensschritt b), können auch in einer Vielfalt von Anwendungen eingesetzt werden, wie z.B. zur Abtrennung und Reinigung von biologisch wirksamen Komponenten aus deren Lösungen, zur Entfernung von Farbpartikeln oder organischen Komponenten aus wässrigen oder organischen Lösungen und als Träger für organische Moleküle wie Chelatbildner, Enzyme und Antikörper.

25 Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist deshalb die Verwendung der erfindungsgemäßen monodispersen acrylhaltigen Perlpolymerisate aus Verfahrensschritt b)

- Zur Abtrennung und Reinigung von biologisch wirksamen Komponenten wie z.B. Antibiotika, Enzyme, Peptide und Nukleinsäuren aus deren Lösungen, beispielsweise aus Reaktionsgemischen und aus Fermentationsbrühen,
- 30 - Zur Entfernung von Farbpartikeln oder organischen Komponenten aus wässrigen oder organischen Lösungen,

- Als Träger für organische Moleküle wie Chelatbildner, Enzyme und Antikörper, die entweder auf dem Träger adsorbiert werden oder durch Reaktion mit einer am Träger vorhandenen funktionellen Gruppe kovalent oder ionisch fixiert werden.

Die vorliegende Erfindung betrifft deshalb auch

- 5        -        Verfahren zur Abtrennung und Reinigung von biologisch wirksamen Komponenten wie z.B. Antibiotika, Enzyme, Peptide und Nukleinsäuren aus deren Lösungen, beispielsweise aus Reaktionsgemischen und aus Fermentationsbrühen, dadurch gekennzeichnet, dass man die erfindungsgemäßen monodispersen acrylhaltigen Perlpolymerisate gemäß Verfahrensschritt b) einsetzt,
- 10       -        Verfahren zur Entfernung von Farbpartikeln oder organischen Komponenten aus wässrigen oder organischen Lösungen, dadurch gekennzeichnet, dass man die erfindungsgemäßen monodispersen acrylhaltigen Perlpolymerisate gemäß Verfahrensschritt b) einsetzt,
- 15       -        Verfahren zur Bindung von organischen Molekülen wie Chelatbildner, Enzyme und Antikörper an einem Träger, dadurch gekennzeichnet, dass man die erfindungsgemäßen monodispersen acrylhaltigen Perlpolymerisate gemäß Verfahrensschritt b) als Träger einsetzt.

**Beispiele****Beispiel 1**

## 1a) Herstellung des Saatchpolymerisats 1

In einem 4 Liter Planschliffgefäß mit Gitterrührer, Kühler, Temperaturfühler sowie Thermostat und Temperaturschreiber werden 2681,14 g Methanol, 205,71 g Polyvinylpyrrolidon K 30 der Firma Aldrich, 6,86 g Ethylmethacrylat und 336,00 g Methylmethacrylat vorgelegt. Die bei 100 U/min gerührte Vorlage wird unter Stickstoff innerhalb von 1 Stunde auf 55°C geheizt. Dann wird eine Lösung bestehend aus 10,29 g 2,2-Azobis(isobutyronitril) und 188,57 g Methanol hinzugefügt. Das Monomergemisch wird 20 Stunden bei 55°C polymerisiert, dann auf Raumtemperatur abgekühlt. Es entsteht Perlpolymerisat mit einem Durchmesser von 6 µm. Das Produkt wird über Nacht sedimentiert. Dann wird die überstehende Lösung abdekantiert. Das Sediment wird gewaschen, indem man es 2 mal in jeweils 2 Liter Methanol und 2 mal in jeweils 2 Liter entionisiertem Wasser aufnimmt, verrührt, sedimentiert und abdekantiert. Anschließend stellt man eine ca. 20 %ige wässrige Suspension her und bestimmt den Feststoffgehalt. Man erhält eine Ausbeute von 85,5 %.

## 1b) Herstellung des acrylhaltigen Perlpolymerisats 1

In einem 4 Liter Planschliffgefäß mit Gitterrührer, Kühler, Temperaturfühler sowie Thermostat und Temperaturschreiber werden 332,01 g der in 1a) hergestellten 20,09 %igen Saatsuspension in 801,49 g entionisiertem Wasser und 16,89 g 75 %iger Dioctyl sodium sulfosuccinate unter Rühren mit 150 U/min und Stickstoffzufuhr homogenisiert. 180,0 g Methylacrylat, 20,0 g Diethylendiglykoldivinylether und 2,67 g 75% iges Dibenzoylperoxid werden mit Hilfe eines Ultraturrax 1 min mit 24 000 U/min in 100 g entionisiertem Wasser und 2,0 g 75 %igem Dioctyl sodium sulfosuccinate emulgiert. Diese werden mit 100 g entionisiertem Wasser in die Vorlage gespült. Nach einer Quellzeit von 2 Stunden erhält man Perlen von 8,6 µm. Dies entspricht einer Effizienz von 63,3. Dann wird in 1 Stunde auf 80°C geheizt und 12 Stunden bei 80°C polymerisiert. Dann auf Raumtemperatur abgekühlt. Der Gesamtansatz wird über Nacht sedimentiert, danach die überstehende Lösung abdekantiert. Das Sediment wird gewaschen, indem man es 3 mal in 2 Liter entionisiertem Wasser aufnimmt, verrührt, sedimentiert und abdekantiert. Dann stellt man eine ca. 20 %ige Suspension her und bestimmt den Feststoffgehalt. Die Ausbeute beträgt 75,8 %.

## 1c) Verseifen des acrylhaltigen Perlpolymerisats 1

In einem 4 Liter Planschliffgefäß mit Gitterrührer, Destillationsbrücke, Temperaturfühler sowie Thermostat und Temperaturschreiber werden 549 g entionisiertes Wasser mit 366 g 50 %iger NaOH - Lsg bei 200 U/min vorgelegt. Unter Rühren werden 150 g acrylhaltiges Perlpolymerisat 1 portionsweise eingetragen. Man heizt innerhalb von 1,5 Stunden auf 100°C. Dann wird 6 Stunden bei dieser Temperatur gerührt und danach auf Raumtemperatur abgekühlt. Das verseifte Produkt hat einen Durchmesser von 12,1 µm. Es wird mit entionisiertem Wasser auf 5 Liter aufgefüllt, absetzen gelassen und abdekantiert. Das ganze wird wiederholt, bis der pH-Wert neutral ist ( im Beispiel 5 mal ). Man stellt eine ca. 20 %ige Suspension her und bestimmt den Feststoffgehalt. Die Ausbeute an monodispersen, schwachsauren Kationenaustauscher 1 in der Natriumform beträgt 99 %.

## Umladen des schwachsauren Kationenaustauschers 1

472 g der in c) hergestellten 16,95 %igen Suspension werden in einem 4 Liter Planschliffgefäß mit Gitterrührer, Kühler, Temperaturfühler sowie Thermostat und Temperaturschreiber vorgelegt. Bei 200 U/min werden 274,67 g 14,56 %ige Schwefelsäure - Lsg ( 6 % bzgl ges. w - Phase ) innerhalb von 6 Stunden zugetropft. Die Suspension wird über Nacht für ca. 15 Stunden gerührt. Das umgeladene Produkt hat einen Durchmesser von 10µm. Es wird sedimentiert und abdekantiert. Dann wird mit entionisiertem Wasser gewaschen. Auf 2 Liter auffüllen, sedimentieren und abdekantieren. Das ganze wird wiederholt, bis der pH-Wert neutral ist (im Beispiel 6 mal). Man stellt eine ca. 20 %ige Suspension her und bestimmt den Feststoffgehalt. Die Ausbeute beträgt 63,2g.

**Beispiel 2**

## 2a) Herstellung des Saatpolymerisats 2

In einem 4 Liter Dreihalskolben wurden 2400 g n-Butanol und 180 g Polyvinylpyrrolidon (Luviskol® K30) 60 min gerührt, wobei eine homogene Lösung erhalten wurde. Der Reaktor wurde dann mit einem Stickstoffstrom von 20 l/h gespült und es wurden unter weiterem Rühren bei 150 rpm 300 g Styrol innerhalb weniger Minuten zugegeben. Der Reaktor wurde auf 80°C erhitzt. Bei Erreichen einer Temperatur von 71°C wurde eine auf 40°C temperierte Lösung aus 3 g Azodiisobuttersäure und 117 g n-Butanol auf einmal zugegeben. Die Rührgeschwindigkeit wurde für 2 Min. auf 300 Upm erhöht. Nach Rückkehr auf 150 rpm wurde der Stickstoffstrom abgestellt. Das Reaktionsgemisch wurde 20 h bei 80°C gehalten. Danach wurde das Reaktionsgemisch auf Raumtemperatur abgekühlt, das entstandene Polymerisat durch Zentrifugieren isoliert, zweimal mit Methanol und zweimal mit Wasser gewaschen. Man erhielt auf diese Weise 2970 g einer wässrigen

Dispersion des Saatpolymerisats 2 mit einem Feststoffanteil von 10 Gew.-%. Die Teilchengröße betrug 2,9 µm, Ø (90)/Ø (10) betrug 1,29.

#### 2a'-1) Herstellung des Saatpolymerisats 2'-1

In einem Kunststoffbehälter wurde aus 300 g Styrol, 9,24 g 75Gew.-%iges Dibenzoylperoxid, 500 g  
5 Wasser, 3,62 g ethoxyliertes Nonylphenol (Arkopal® N060), 0,52 g Sulfobernsteinsäureisooctyl-  
ester-Natriumsalz und 2 g 3,3',3''5,5'5''-hexa-tert-butyl-alpha, alpha', alpha''-(mesitylen-2,4,6-  
triyl)tri-p-kresol (Inhibitor Irganox® 1330) mit einem Ultraturrax (3 Min. bei 13500 rpm) eine  
feinteilige Emulsion-I erzeugt. In einem 4 Liter Dreihalskolben, der mit einem Stickstoffstrom von  
20 l/h gespült wurde, wurde eine Lösung aus 5 g Methylhydroxyethylcellulose in 2245 g entioni-  
10 siertem Wasser und 404 g wässrige Dispersion aus 2a) eingefüllt. Bei Raumtemperatur wurde  
unter Rühren die feinteilige Emulsion-I innerhalb von 3 Stunden mit konstanter Geschwindigkeit  
zugepumpt. Der Ansatz wurde dann weitere 13 Stunden bei Raumtemperatur belassen und dann 9  
Stunden auf 80°C erhitzt. Danach wurde das Reaktionsgemisch auf Raumtemperatur abgekühlt, das  
entstandene Polymerisat durch Zentrifugieren isoliert, zweimal mit Methanol und zweimal mit  
15 Wasser gewaschen und in Wasser dispergiert. Man erhielt auf diese Weise 1300 g einer wässrigen  
Dispersion des Saatpolymerisats 2'-1 mit einem Feststoffanteil von 22,6 Gew.-%. Die Teilchen-  
größe betrug 6,6 µm, Ø (90)/Ø (10) betrug 1,33.

#### 2a'-2) Herstellung des Saatpolymerisats 2'-2

Der Schritt 2a'-1 wurde wiederholt, allerdings wurden eingesetzt:

- 20 - eine Emulsion-II hergestellt analog Emulsion-I mit einem Gemisch aus 200 g Styrol und 100 g  
Methylacrylat  
- 170 g der Dispersion aus 2a'-1)

Das entstandene Perlpolymerisat wurde viermal mit Wasser gewaschen und in Wasser dispergiert.  
Man erhielt 1420 g einer wässrigen Dispersion des Saatpolymerisats 2'-2 mit einem Feststoffanteil  
25 von 9,9 Gew.-%. Die Teilchengröße betrug 10,6 µm, Ø (90)/Ø (10) betrug 1,37.

#### 2a'-3) Herstellung des Saatpolymerisats 2'-3

Der Schritt 2a' wurde wiederholt, allerdings wurden:

- eine Emulsion-III hergestellt analog Emulsion-I mit einem Gemisch aus 100 g Styrol und 200 g  
Methylacrylat und  
30 - 404 g der Dispersion aus 2a'-2) eingesetzt,

die Emulsion-III wurde während Herstellung und Dosierung auf 0 bis 5°C gehalten und der Ansatz wurde nach Ende der Dosierung 14 h bei Raumtemperatur belassen und 7 h auf 80°C erhitzt.

Das entstandene Perlpolymerisat wurde viermal mit Wasser gewaschen und in Wasser dispergiert. Man erhielt 1370 g einer wässrigen Dispersion des Saatpolymerisats 2'-3 mit einem Feststoffanteil von 9,1 Gew.-%. Die Teilchengröße betrug 21 µm, Ø (90)/Ø (10) betrug 1,41.

#### 2b) Herstellung des acrylhaltigen Perlpolymerisats 2

In einem Kunststoffbehälter wurde bei einer Temperatur zwischen 0 und 5°C aus 285 g Methylacrylat, 15 g Diethylenglykoldivinylether, 0,03 g Hydrochinon, 9,24 g Dibenzoylperoxid, 500 g Wasser, 3,62 g ethoxyliertes Nonylphenol (Arkopal® N060), 0,52 g Sulfobernsteinsäureisooctylester-Natriumsalz und 2 g 3,3',3'',5,5',5''-hexa-tert-butyl-alpha, alpha', alpha''-(mesitylen-2,4,6-triyl)tri-p-kresol (Inhibitor Irganox® 1330) mit einem Ultraturrax (3 Min. bei 10000 rpm) eine feinteilige Emulsion-IV erzeugt.

In einem 4 Liter Dreihalskolben, der mit einem Stickstoffstrom von 20 l/h gespült wurde, wurde eine Lösung aus 10 g Methylhydroxyethylcellulose in 2245 g entionisiertem Wasser, 440 g wässrige Dispersion aus 2a'-3) und 460 g entionisiertes Wasser eingefüllt. Bei Raumtemperatur wurde unter Rühren die zwischen 0 und 5°C gehaltene feinteilige Emulsion-IV innerhalb von 3 Stunden mit konstanter Geschwindigkeit zugepumpt. Der Ansatz wurde dann weitere 14 Stunden bei Raumtemperatur belassen und dann 5 Stunden auf 80°C erhitzt. Danach wurde das Reaktionsgemisch auf Raumtemperatur abgekühlt, das entstandene Polymerisat durch Zentrifugieren isoliert, zweimal mit Methanol und zweimal mit Wasser gewaschen und in Wasser dispergiert. Man erhielt auf diese Weise 622 g einer wässrigen Dispersion des acrylhaltigen Perlpolymerisats 2 mit einem Feststoffanteil von 26,2 Gew.-%. Die Teilchengröße betrug 39 µm, Ø (90)/Ø (10) betrug 1,44.

#### 2c) Hydrolyse zu schwachsaurem Kationenaustauscher 2

681 g der wässrigen Dispersion aus 2b) wurden abfiltriert und mit 580 ml entionisiertem Wasser in einem 4l Dreihalskolben eingefüllt. Der Ansatz wurde unter Rühren (100 rpm) auf Rückfluss erhitzt. Es wurden dann innerhalb 2 h 256 g, danach innerhalb 75 Min. 1280 g einer 50 %igen Natriumhydroxidlösung zugegeben. Dabei wurde der Ansatz durch geeignete Erhöhung der Temperatur am Rückfluss gehalten. Die Reaktionszeit betrug insgesamt 7 h. Nach Ende der Dosierung wurden 230 ml Wasser abdestilliert. Die Endtemperatur betrug 120°C. Danach wurde das Reaktionsgemisch auf Raumtemperatur abgekühlt, die zähflüssige Dispersion mit 5 Liter Wasser verdünnt und die Kationenaustauscherperlen auf einem Sieb reichlich mit Wasser gewaschen. Der erhaltene Kationenaustauscher in der Natrium-Form wurde mit 3 Liter 6 %iger Schwefelsäure in die H-Form überführt und auf einem Sieb mit entionisiertem Wasser zur Neutralität gewaschen.



Nach Absaugen auf einer Nutsche erhielt man 660 g feinteilige, schwachsaure, wasserfeuchte Kationenaustauscherperlen in der H-Form. Der Feststoffgehalt betrug 23 %, die Teilchengröße betrug 50  $\mu\text{m}$ ,  $\emptyset(90)/\emptyset(10)$  betrug 1,29. Der Gehalt an schwachsauren Gruppen betrug 2,12 mmol pro ml feuchtem Harz.

### 5 Beispiel 3

Ausgehend von der wässrigen Dispersion aus 2a'-3) wurde wie folgt verfahren:

#### 3b) Herstellung des acrylhaltigen Perlpolymerisats 3

In einem Kunststoffbehälter wurde aus 285 g Acrylnitril, 15 g Diethylenglykoldivinylether, 9,24 g Dibenzoylperoxid, 500 g Wasser, 4,50 g ethoxyliertes Nonylphenol (Arkopal® N060), 0,80 g Sulfobernsteinsäureisooctylester-Natriumsalz und 6 g 3,3',3''5,5'5''-hexa-tert-butyl-alpha, alpha', alpha''-(mesitylen-2,4,6-triyl)tri-p-kresol (Inhibitor Irganox® 1330) mit einem Ultraturrax (3 Min. bei 10000 rpm) eine feinteilige Emulsion-V erzeugt.

In einem 4 Liter Dreihalskolben, der mit einem Stickstoffstrom von 20 l/h gespült wurde, wurde eine Lösung aus 10 g Methylhydroxyethylcellulose in 2245 g entionisiertem Wasser, 440 g wässrige Dispersion aus 2a'-3) und 460 g entionisiertes Wasser eingefüllt. Bei Raumtemperatur wurde unter Rühren die feinteilige Emulsion-V innerhalb von 3 Stunden mit konstanter Geschwindigkeit zugepumpt. Der Ansatz wurde dann weitere 14 Stunden bei Raumtemperatur belassen und dann 6 Stunden auf 80°C erhitzt. Danach wurde das Reaktionsgemisch auf Raumtemperatur abgekühlt, das entstandene Polymerisat durch Zentrifugieren isoliert, zweimal mit Dimethylformamid und zweimal mit Wasser gewaschen und in Wasser dispergiert. Man erhielt auf diese Weise 761 g einer wässrigen Dispersion des acrylhaltigen Perlpolymerisats 3 mit einem Feststoffanteil von 12,9 Gew.-%. Die Teilchengröße betrug 43  $\mu\text{m}$ ,  $\emptyset(90)/\emptyset(10)$  betrug 1,38.

#### 3c) Hydrolyse zu schwachsaurem Kationenaustauscher 3

711 g der Dispersion aus 3b) wurden abfiltriert und mit 300 ml entionisiertem Wasser in einem 4 Liter Dreihalskolben eingefüllt. Der Ansatz wurde unter Rühren (100 rpm) auf Rückfluss erhitzt. Es wurden dann innerhalb 2 h 132 g, danach innerhalb 75 Min. 638 g einer 50 %igen Natriumhydroxidlösung zugegeben. Dabei wurde der Ansatz durch geeignete Erhöhung der Temperatur am Rückfluss gehalten. Die Reaktionszeit betrug insgesamt 7 h. Nach Ende der Dosierung wurden 450 ml Wasser abdestilliert. Die Endtemperatur betrug 120 °C. Danach wurde das Reaktionsgemisch auf Raumtemperatur abgekühlt, die zähflüssige, helle Dispersion mit 5 Liter Wasser verdünnt und die Kationenaustauscherperlen auf einem Sieb reichlich mit Wasser gewaschen. Der erhaltene Kationenaustauscher in der Natrium-Form wurde mit 3 Liter 6%iger Schwefelsäure in die

H-Form überführt und auf einem Sieb mit entionisiertem Wasser zur Neutralität gewaschen. Nach Absaugen auf einer Nutsche erhielt man 550 g feinteilige, schwachsaure, wasserfeuchte Kationenaustauscherperlen in der H-Form. Der Feststoffgehalt betrug 22 %, die Teilchengröße betrug 50  $\mu\text{m}$ ,  $\varnothing$  (90)/ $\varnothing$  (10) betrug 1,42.

**Patentansprüche**

1. Verfahren zur Herstellung monodisperser acrylhaltiger Ionenaustauscher, dadurch gekennzeichnet, dass man

5 a) ein unvernetztes monodisperses Saatpolymerisat mit einer Teilchengröße von 0,5 bis 20 µm durch radikalisch initiierte Polymerisation von monoethylenisch ungesättigten Verbindungen in Anwesenheit eines nichtwässrigen Lösungsmittels erzeugt,

b) zu einer wässrigen Dispersion des Saatpolymerisats in Anwesenheit eines Dispergiermittels einen Monomerzulauf zusetzt, der

10 0,1 bis 2 Gew.-% Initiator,

1 bis 60 Gew.-% Vernetzer und

30 bis 98,9 Gew.-% Acrylmonomer enthält, wovon bis zu 49,9 Gew.-% durch Styrol ersetzt werden können,

15 den Monomerzulauf in die Saat einquellen lässt und bei erhöhter Temperatur zu vernetzten monodispersen acrylhaltigen Perlpolymerisaten, bevorzugt mit einer Teilchengröße von 5 bis 500 µm, polymerisiert und

c) diese vernetzten monodispersen acrylhaltigen Perlpolymerisate durch Funktionalisierung in monodisperse acrylhaltige Ionenaustauscher überführt.

2. Monodisperse, acrylhaltige Ionenaustauscher, erhältlich durch

20 a) Erzeugen eines unvernetzten monodispersen Saatpolymerisats mit einer Teilchengröße von 0,5 bis 20 µm durch radikalisch initiierte Polymerisation monoethylenisch ungesättigter Verbindungen in Anwesenheit eines nichtwässrigen Lösungsmittels,

25 b) Zusetzen eines Monomerzulaufs zu einer wässrigen Dispersion des Saatpolymerisats in Anwesenheit eines Dispergiermittels, wobei der Monomerzulauf

0,1 bis 2 Gew.-% Initiator,

1 bis 60 Gew.-% Vernetzer und

30 bis 98,9 Gew.-% Acrylmonomer enthält, wovon bis zu 49,9 Gew.-% durch Styrol ersetzt werden können,

Einquellen des Monomerzulaufs in die Saat und Polymerisieren bei erhöhter Temperatur zu vernetzten monodispersen acrylhaltigen Perlpolymerisaten, bevorzugt mit einer Teilchengröße von 5 bis 500 µm, und

c) Funktionalisieren dieser vernetzten monodispersen acrylhaltigen Perlpolymerisate.

5 3. Monodisperse, acrylhaltige Perlpolymerisate, bevorzugt mit einer Teilchengröße von 5 bis 500 µm, erhältlich durch

10 a) Erzeugen eines unvernetzten monodispersen Saatpolymerisats mit einer Teilchengröße von 0,5 bis 20 µm durch radikalisch initiierte Polymerisation monoethylenisch ungesättigten Verbindungen in Anwesenheit eines nichtwässrigen Lösungsmittels,

b) Zusetzen eines Monomerzulaufs zu einer wässrigen Dispersion des Saatpolymerisats aus Verfahrensschritt a) in Anwesenheit eines Dispergiermittels, wobei der Monomerzulauf

0,1 bis 2 Gew.-% Initiator,

15 1 bis 60 Gew.-% Vernetzer und

30 bis 98,9 Gew.-% Acrylmonomer enthält, wovon bis zu 49,9 Gew.-% durch Styrol ersetzt werden können, und

Einquellen des Monomerzulaufs in die Saat und Polymerisieren bei erhöhter Temperatur.

20 4. Verfahren zur Herstellung monodisperser acrylhaltiger Ionenaustauscher, dadurch gekennzeichnet, dass man

a) ein unvernetztes monodisperses Saatpolymerisat mit einer Teilchengröße von 0,5 bis 20 µm durch radikalisch initiierte Polymerisation von monoethylenisch ungesättigten Verbindungen in Anwesenheit eines nichtwässrigen Lösungsmittels erzeugt,

25 a') zu einer wässrigen Dispersion des Saatpolymerisats aus a) in Anwesenheit eines Dispergiermittels wenigstens einen Monomerzulauf zusetzt, der 0,1 bis 5 Gew.-% Initiator und 95 bis 99,9 Gew.-% monoethylenisch ungesättigte Verbindungen aber keinen Vernetzer enthält, Einquellenlassen des Monomerzulaufs in die Saat und polymerisieren,

30 b) zu einer wässrigen Dispersion des Saatpolymerisats aus Verfahrensschritt a') in Anwesenheit eines Dispergiermittels einen Monomerzulauf zusetzt, der

0,1 bis 2 Gew.-% Initiator,  
 1 bis 60 Gew.-% Vernetzer und  
 30 bis 98,9 Gew.-% Acrylmonomer enthält, wovon bis zu 49,9 Gew.-% durch Styrol ersetzt werden können,

5 den Monomerzulauf in die Saat einquellen lässt und bei erhöhter Temperatur zu vernetzten monodispersen acrylhaltigen Perlpolymerisaten, bevorzugt mit einer Teilchengröße von 5 bis 500 µm, polymerisiert und

c) diese vernetzten monodispersen acrylhaltigen Perlpolymerisate durch Funktionalisierung in monodisperse acrylhaltige Ionenaustauscher überführt.

10 5. Monodisperse, acrylhaltige Ionenaustauscher, erhältlich durch

a) Erzeugen eines unvernetzten monodispersen Saatpolymerisats mit einer Teilchengröße von 0,5 bis 20 µm durch radikalisch initiierte Polymerisation monoethylenisch ungesättigter Verbindungen in Anwesenheit eines nichtwässrigen Lösungsmittels,

15 a') Zusetzen von wenigstens einem Monomerzulauf zu einer wässrigen Dispersion des Saatpolymerisats aus a) in Anwesenheit eines Dispergiermittels, wobei dieser Monomerzulauf 0,1 bis 5 Gew.-% Initiator und 95 bis 99,9 Gew.-% monoethylenisch ungesättigte Verbindungen aber keinen Vernetzer enthält, Einquellen lassen des Monomerzulaufs in die Saat und Polymerisation zu einem vernetzten monodispersen Perlpolymerisat bei erhöhter Temperatur,

20 b) Zusetzen eines Monomerzulaufs zu einer wässrigen Dispersion des Saatpolymerisats aus Verfahrensschritt a') in Anwesenheit eines Dispergiermittels, wobei der Monomerzulauf

25 0,1 bis 2 Gew.-% Initiator,  
 1 bis 60 Gew.-% Vernetzer und  
 30 bis 98,9 Gew.-% Acrylmonomer enthält, wovon bis zu 49,9 Gew.-% durch Styrol ersetzt werden können,

30 Einquellen des Monomerzulaufs in die Saat und Polymerisieren bei erhöhter Temperatur zu vernetzten monodispersen acrylhaltigen Perlpolymerisaten, bevorzugt mit einer Teilchengröße von 5 bis 500 µm, und

c) Funktionalisieren dieser vernetzten monodispersen acrylhaltigen Perlpolymerisate.

6. Monodisperse, acrylhaltige Perlpolymerisate, bevorzugt mit einer Teilchengröße von 5 bis 500 µm, erhältlich durch

5 a) Erzeugen eines unvernetzten monodispersen Saatpolymerisats mit einer Teilchengröße von 0,5 bis 20 µm durch radikalisch initiierte Polymerisation monoethylenisch ungesättigten Verbindungen in Anwesenheit eines nichtwässrigen Lösungsmittels,

10 a') Zusetzen von wenigstens einem Monomerzulauf zu einer wässrigen Dispersion des Saatpolymerisats aus Verfahrensschritt a) in Anwesenheit eines Dispersionsmittels, wobei der Monomerzulauf 0,1 bis 5 Gew.-% Initiator und 95 bis 99,9 Gew.-% monoethylenisch ungesättigte Verbindungen aber keinen Vernetzer enthält. Einquellenlassen des Monomerzulaufs in die Saat und polymerisieren zu einem unvernetzten Perlpolymerisat bei erhöhter Temperatur.

15 b) Zusetzen eines Monomerzulaufs zu einer wässrigen Dispersion des Saatpolymerisats aus Verfahrensschritt a') in Anwesenheit eines Dispergiermittels, wobei dieser Monomerzulauf

0,1 bis 2 Gew.-% Initiator,

1 bis 60 Gew.-% Vernetzer und

30 bis 98,9 Gew.-% Acrylmonomer enthält, wovon bis zu 49,9 Gew.-% durch Styrol ersetzt werden können, und

20 Einquellen des Monomerzulaufs in die Saat und Polymerisieren bei erhöhter Temperatur.

7. Verfahren gemäß der Ansprüche 1 oder 4, dadurch gekennzeichnet, dass der Monomerzulauf im Verfahrensschritt b) in Form einer feinteiligen wässrigen Emulsion zugegeben wird.

25 8. Monodisperse acrylhaltige Perlpolymerisate gemäß Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass im Verfahrensschritt a) als monoethylenische Verbindung Styrol und im Verfahrensschritt a') zumindest ein Monomerzulauf zwischen 20 und 49,9 % Styrol enthält.

30 9. Verfahren zur Herstellung monodisperser schwachsaurer Kationenaustauscher, dadurch gekennzeichnet, dass im Verfahrensschritt c) der Ansprüche 1 und 4 die monodispersen, acrylhaltigen Perlpolymerisate aus Verfahrensschritt b) mit starken Basen oder starken Säuren hydrolysiert werden.

10. Verfahren zur Herstellung von Anionenaustauschern, dadurch gekennzeichnet, dass die nach Verfahrensschritt b) der Ansprüche 1 und 4 erhaltenen monodispersen, acrylhaltigen Perlpolymerisate im Verfahrensschritt c) mit Diaminen oder Aminoalkoholen umgesetzt werden.
- 5 11. Verwendung der monodispersen acrylhaltigen Kationenaustauscher, erhältlich nach Anspruch 9
- zur Entfernung von Kationen, Farbpartikeln oder organischen Komponenten aus wässrigen oder organischen Lösungen,
  - zur Enthärtung im Neutralaustausch von wässrigen oder organischen Lösungen,
  - 10 - zur Reinigung und Aufarbeitung von Wässern der chemischen Industrie, der Elektronik-Industrie und aus Kraftwerken,
  - zur Entfärbung und Entsalzung von Molken, Gelatinedünnbrühen, Fruchtsäften, Fruchtmusten und wässrigen Lösungen von Zuckern,
  - 15 - Zur Abtrennung und Reinigung von biologisch wirksamen Komponenten wie z.B. Antibiotika, Enzyme, Peptide und Nukleinsäuren aus deren Lösungen, beispielsweise aus Reaktionsgemischen und aus Fermentationsbrühen,
  - Zur Analyse des Ionengehalts wässriger Lösungen durch Ionenaustauscherchromatographie.
- 20 12. Verwendung der monodispersen, acrylhaltigen Anionenaustauscher, erhältlich nach Anspruch 10
- zur Entfernung von Anionen aus wässrigen oder organischen Lösungen und deren Dämpfen
  - zur Entfernung von Farbpartikeln aus wässrigen oder organischen Lösungen und deren Dämpfen,
  - 25 - zur Entfärbung und Entsalzung von Glucoselösungen, Molken, Gelatinedünnbrühen, Fruchtsäften, Fruchtmusten und Zuckern, bevorzugt von mono- oder Disacchariden, insbesondere Rohrzucker, Rübenzuckerlösungen, Fructoselösungen,
  - zur Entfernung von organischen Komponenten aus wässrigen Lösungen, beispielsweise von Huminsäuren aus Oberflächenwasser,
  - 30

- zur Abtrennung und Reinigung von biologisch wirksamen Komponenten wie z.B. Antibiotika, Enzyme, Peptide und Nukleinsäuren aus deren Lösungen, beispielsweise aus Reaktionsgemischen und aus Fermentationsbrühen,
  - zur Analyse des Ionengehalts wässriger Lösungen durch Ionenaustauscherchromatographie.
- 5

13. Verwendung der monodispersen, acrylhaltigen Perlpolymerisate, erhältlich nach Anspruch 3 oder 6

- zur Abtrennung und Reinigung von biologisch wirksamen Komponenten wie z.B. Antibiotika, Enzyme, Peptide und Nukleinsäuren aus deren Lösungen, beispielsweise aus Reaktionsgemischen und aus Fermentationsbrühen,
  - zur Entfernung von Farbpartikeln oder organischen Komponenten aus wässrigen oder organischen Lösungen,.
  - als Träger für organische Moleküle wie Chelatbildner, Enzyme und Antikörper.
- 10



Verfahren zur Herstellung von monodispersen acrylhaltigen Perlpolymerisaten

Z u s a m m e n f a s s u n g

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von monodispersen acrylhaltigen Perlpolymerisaten, bevorzugt mit einer Teilchengröße von 5 bis 500  $\mu\text{m}$ , sowie ihre Funktionalisierung zu Ionenaustauschern.